

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Juni 2005 (23.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/056695 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09B 67/22**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013946

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. Dezember 2004 (08.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 58 209.6 12. Dezember 2003 (12.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **CLARIANT GMBH** [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRIMM, Felix**,  
W. [DE/DE]; Schillerstrasse 6, 65719 Hofheim (DE).  
**SCHÜLLER, Jörg** [DE/DE]; Von-Heinsberg-Strasse 16,  
50321 Brühl (DE). **NIERADZIK, Wojciech** [DE/DE];  
Amandusstrasse 54, 52391 Müddersheim (DE). **SIN-  
DERMANN, Werner** [DE/DE]; Heinrich-Imig-Strasse  
26, 50354 Hürth (DE). **WEBER, Joachim** [DE/DE];  
Johannesallee 13, 65929 Frankfurt am Main (DE). **JUNG,  
Rüdiger** [DE/DE]; Johann-Strauss-Strasse 11, 65779  
Kelkheim (DE).

(74) Anwälte: **HÜTTER, Klaus** usw.; Clariant Service GmbH,  
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843  
Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,  
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

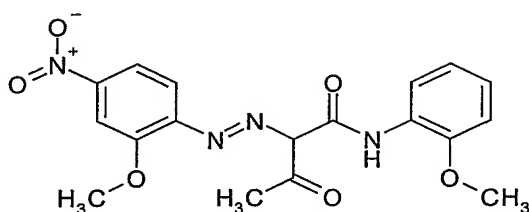
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

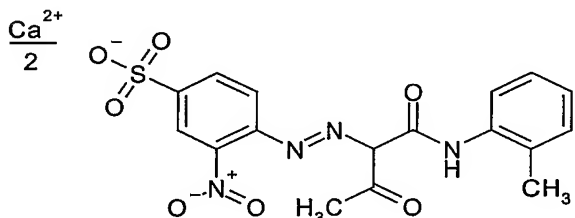
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MONOAZO PIGMENT PREPARATIONS BASED ON CI PIGMENT YELLOW 74

(54) Bezeichnung: MONOAZOPIGMENTZUBEREITUNGEN AUF BASIS VON C.I. PIGMENT YELLOW 74



(I)



(II)

(57) Abstract: The invention relates to a pigment  
preparation containing CI pigment yellow 74  
according to formula (I) as a basic pigment and CI  
pigment yellow 62 according to formula (II) as a  
pigment dispersing agent.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine  
Pigmentzubereitung, enthaltend C.I. Pigment Yellow  
74 gemäss Formel (I) als Basispigment und C.I. Pig-  
ment Yellow 62 gemäss Formel (II) als Pigmentdisper-  
gator (I) (II).

WO 2005/056695 A1

## Beschreibung

### Monoazopigmentzubereitungen auf Basis von C.I. Pigment Yellow 74

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Monoazopigmentzubereitungen auf Basis von C.I. Pigment Yellow 74, sowie deren Herstellung und Verwendung zum Färben von hochmolekularen Materialien.

- 10 Die US-A-3 759 733 offenbart Pigmentzubereitungen aus dem Kupplungsprodukt eines diazotierten Anilins mit einem Acetoacetylarylamid und aus einem wasserlöslichen Farbstoff.

- 15 Die JP-45-11026 offenbart ebenfalls Pigmentzubereitungen aus dem Kupplungsprodukt eines diazotierten Anilins mit einem Acetoacetylarylamid und aus einem wasserlöslichen Farbstoff.

Die EP-A-1 316 588 offenbart spezielle Pigmentzubereitungen mit carbonamid- oder sulfonamidsubstituierten Derivaten.

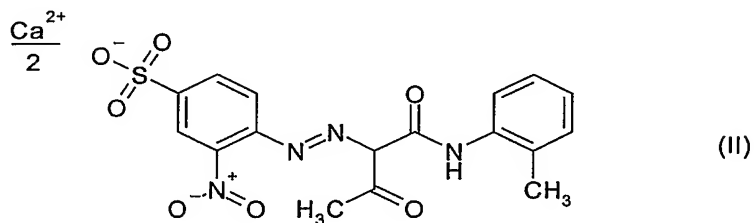
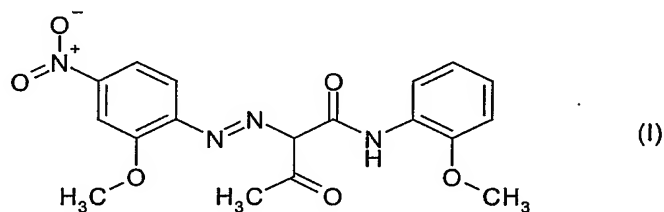
- 20 Bei der Verwendung von Pigmentzubereitungen zum Färben von hochmolekularen organischen Materialien werden hohe Anforderungen an die anwendungstechnischen Eigenschaften der Pigmente gestellt, wie hohe Farbstärken, hohe Buntheit (Chroma) und gute Licht- und Wetterechtheit. Beim Einsatz in Drucksystemen sind niedrige Viskositäten der Druckfarben gefordert,
- 25 beim Einsatz in Lacksystemen einwandfreie Überlackierechtheiten, niedrige Viskosität der hochpigmentierten Lackkonzentrate (millbase) und der fertigen Lacke und insbesondere im Falle von Metalllackierungen hohe Transparenz und brillante Farbtöne. Im Falle der Kunststoffeinfärbung wird gute Dispergierbarkeit verlangt, was z.B. in hohen Farbstärken zum Ausdruck kommt. Außerdem ist eine
- 30 möglichst universelle Einsetzbarkeit in verschiedenen Systemen, beispielsweise in wässrigen und lösemittelhaltigen Systemen erwünscht.

Die bekannten Monoazopigmentzubereitungen auf Basis C.I. Pigment Yellow 74 genügen nicht allen heutigen Anforderungen. Daher bestand die Aufgabe, gelbe Pigmentzubereitungen mit verbesserten Eigenschaften zu finden.

- 5 Es wurde gefunden, dass die Aufgabe überraschenderweise durch nachstehend definierte Pigmentzubereitung gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Pigmentzubereitung, enthaltend C.I. Pigment Yellow 74 gemäß Formel (I) als Basispigment und C.I. Pigment

- 10 Yellow 62 gemäß Formel (II) als Pigmentdispergator.



15

Bevorzugte Pigmentzubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung enthalten

- a) 50 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 65 bis 99 Gew.-%, C.I. Pigment Yellow 74,
- 20 b) 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, C.I. Pigment Yellow 62,
- c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln, wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

25

Als Hilfsmittel kommen beispielsweise Tenside, Dispergiermittel, Füllstoffe, Stellmittel, Harze, Wachse, Entschäumer, Antistaubmittel, Extender, Antistatika, Farbmittel zum Nuancieren, Konservierungsmittel, Trocknungsverzögerungsmittel, Additive zur Steuerung der Rheologie, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, oder eine Kombination davon in Betracht.

Nuancierkomponenten werden üblicher Weise in Mengen bis zu 10 Gew.-% und Hilfsmittel in Mengen bis zu 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des erfindungsgemäß eingesetzten C.I. Pigment Yellow 74 eingesetzt. Es können jedoch in Ausnahmefällen auch höhere Mengen vorkommen.

Die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise indem man das Basispigment und den Pigmentdispergator nach getrennter Synthese, und gegebenenfalls das oder die Hilfsmittel miteinander mischt, oder indem der Pigmentdispergator und das Basispigment gemeinsam synthetisiert werden.

C.I. Pigment Yellow 74 und C.I. Pigment Yellow 62 sind bekannte Verbindungen, die sich nach bekannten Verfahren durch Azokupplung herstellen lassen, wobei ein entsprechendes Amin diazotiert wird und mit dem entsprechenden Acetoacetanilid als Kuppler gekuppelt wird. Im Falle des C.I. Pigment Yellow 62 wird gewöhnlicherweise die freie Säure, das ist das C.I. Pigment Yellow 62:1, bzw. ein leichter lösliches Salz des Pigmentdispergators durch Azokupplung hergestellt und anschließend mit einem Calciumsalz oder -hydroxid verlackt. Da die Verlackung nicht immer vollständig verläuft, können auch noch geringe Anteile an freier Sulfosäure (C.I. Pigment Yellow 62:1) oder eines ihrer leicht löslichen Salze, wie beispielsweise das Natrium- oder Kaliumsalz, in der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung enthalten sein.

Die Zugabe des Pigmentdispergators zum Basispigment kann an einer beliebigen Stelle im Herstellungsverfahren des Basispigments und in verschiedenen Formen erfolgen, beispielsweise kann der Pigmentdispergator als Suspension oder als wässrig-feuchter Presskuchen zur Suspension des Basispigments zugegeben, die wässrig-feuchten Presskuchen des Basispigments und des Pigmentdispergators

können in entsprechenden Apparaten vermischt werden, oder sie werden trocken miteinander vermischt, beispielsweise in Form von Granulaten oder Pulvern. Eine Zugabe des Pigmentdispergators vor der Isolation des Basispigments kann beispielsweise auch vor oder nach einer thermischen Behandlung der Suspension des Basispigments geschehen.

Im Falle der gemeinsamen Synthese können die Azokupplungen prinzipiell diskontinuierlich direkt oder indirekt geschehen, d.h. durch Zugabe des Diazoniumsalzes zum Kuppler oder umgekehrt, es kann auch eine kontinuierliche Verfahrensweise gewählt werden durch Einsatz einer Mischdüse, eines Mikroreaktors oder eines Mikrojetreaktors und gleichzeitigem, kontinuierlichem Einspeisen des Diazoniumsalzes und der Kupplungskomponente.

Sowohl das Diazoniumsalz als auch die Kupplungskomponente können gelöst oder als Suspension eingesetzt werden, im Falle der indirekten Kupplung ist auch der Einsatz der Kupplungskomponente in fester Form möglich.

Die Aminkomponenten des Basispigments und des Pigmentdispergators können gemeinsam oder getrennt diazotiert werden. Die Diazoniumsalze können bei direkter Kupplung getrennt oder als Mischung gemeinsam zugegeben oder bei indirekter Kupplung gemeinsam vorgelegt werden. Die Kupplungskomponenten des Basispigments und des Pigmentdispergators können bei direkter Kupplung gemeinsam vorliegen oder bei indirekter Kupplung gemeinsam oder getrennt zugegeben werden.

Es kann auch zuerst die eine Komponente (Basispigment oder Pigmentdispergator) hergestellt werden und die Azokupplung der zweiten Komponente in Gegenwart der Suspension der ersten Komponente durchgeführt werden.

Bevorzugt wird das Basispigment durch direkte Kupplung hergestellt, indem das als Lösung oder Suspension vorliegenden Diazoniumsalz zur frisch gefällten Suspension der Kupplungskomponente zugegeben wird, und der

Pigmentdispersator wird als feuchter Presskuchen oder als trockenes Pulver zur fertigen Kuppelsuspension des Basispigments zugegeben.

5 Es kann vorteilhaft sein, die Kupplung in Gegenwart gebräuchlicher, die Kupplung fördernder Mittel durchzuführen, wie beispielsweise langkettige Aminoxide und Phosphinoxide.

Auch Kupplungen in wässrig-organischen oder rein organischen Medium können zur Herstellung der Kupplungsprodukte zum Einsatz kommen.

10 Die bei der Azokupplung wesentlichen Verfahrensparameter wie beispielsweise Zeit, Temperatur, pH-Wert, Einsatz von Puffern, Lösemitteln oder Tensiden sind aus der Literatur dem Fachmann bekannt.

Zur Erzielung der gewünschten anwendungstechnischen, besonders der coloristischen Eigenschaften kann eine Wärmebehandlung der Kuppelsuspension  
15 des Basispigments vor der endgültigen Isolation erforderlich sein, die in Gegenwart oder Abwesenheit des Pigmentdispersators durchgeführt werden kann. Dazu kann auch der isolierte und feuchte Presskuchen des Präpigments wieder in einem flüssigen Medium dispergiert werden. Als flüssige Medien kommen neben der Kuppelbrühe und Wasser auch organische Lösungsmittel oder  
20 eine Mischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel in Betracht, wobei das Wasser und das organische Lösungsmittel weder bei Raumtemperatur noch bei einer anderen Temperatur vollständig miteinander mischbar sein müssen, um eine für die Anwendung spezifische Kristallmodifikation und/oder Kristallform und/oder Korngrößenverteilung zu erzeugen. Bei der Wärmebehandlung können  
25 Temperaturen von beispielsweise 50 bis 200°C auftreten. Als organisches Lösemittel kommen in Frage: Alkohole mit 1 bis 10 C-Atomen, Glykole, Polyglykole, Ether, Glykoether, Polyethylenglykolmonomethylether, Polyethylenglykoldimethylether, Ketone, aliphatische Säureamide, Harnstoffderivate, cyclische Carbonsäureamide, Nitrile, aliphatische oder  
30 aromatische Amine, gegebenenfalls halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy, Nitro, Cyano oder Halogen substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Heterocyclen, Sulfone und Sulfoxide, sowie Mischungen dieser organischen Lösemittel. Bevorzugte

Lösemittel sind C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n- und Isopropanol, Isobutanol, n- und tert.-Butanol und tert.-Amylalkohol; C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Ketone, insbesondere Aceton, Methylethylketon oder Diethylketon; Tetrahydrofuran, Dioxan, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Ethylenglykol-C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-alkylether, insbesondere 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Butylglykol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Die Zugabe von Hilfsmitteln kann zu einem beliebigen Zeitpunkt erfolgen, auf einmal oder in mehreren Portionen. Sie können beispielsweise bereits vor der Kupplung, vor dem Finish oder erst nach dem Finish oder auch durch Mischen in trockenem Zustand zugegeben werden.

Als Tenside kommen anionische oder anionaktive, kationische oder kationaktive und nichtionische oder amphotere Substanzen oder Mischungen dieser Mittel in Betracht.

Als anionaktive Substanzen kommen beispielsweise Fettsäuretauride, Fettsäure-N-methyltauride, Fettsäureisethionate, Alkylphenylsulfonate, beispielsweise Dodecylbenzolsulfonsäure, Alkyl-naphthalinsulfonate, Alkylphenolpolyglykoethersulfate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Fettsäureamid-polyglykoethersulfate, Alkylsulfosuccinamate, Alkenylbernsteinsäurehalbester, Fettalkoholpolyglykoethersulfosuccinate, Alkansulfonate, Fettsäureglutamate, Alkylsulfosuccinate, Fettsäuresarkoside; Fettsäuren, beispielsweise Palmitin-, Stearin- und Ölsäure; die Salze dieser anionischen Substanzen und Seifen, beispielsweise Alkalisalze von Fettsäuren, Naphthensäuren und Harzsäuren, beispielsweise Abietinsäure, alkalilösliche Harze, beispielsweise kolophoniummodifizierte Maleinatharze und Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurchlorid, Taurin, N,N'-Diethylaminopropylamin und p-Phenylendiamin in Betracht. Bevorzugt sind Harzseifen, d.h. Alkalisalze von Harzsäuren.

Als kationaktive Substanzen kommen beispielsweise quaternäre Ammoniumsalze, Fettaminoxalkylate, Polyoxyalkylenamine, oxalkylierte Polyamine, Fettaminpolyglykoether, primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl oder cyclisierte Alkylamine, insbesondere Fettamine, von  
5 Fettaminen oder Fettalkoholen abgeleitete Di- und Polyamine und deren Oxalkylate, von Fettsäuren abgeleitete Imidazoline, Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindungen oder -harze mit einem Aminindex zwischen 100 und 800 mg KOH pro g der Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung, und Salze dieser kationenaktiven Substanzen, wie beispielsweise Acetate oder Chloride, in  
10 Betracht.

Als nichtionogene und amphotere Substanzen kommen beispielsweise Fettaminocarboxyglycinate, Aminoxyde, Fettalkoholpolyglykoether, Fettsäurepolyglykolester, Betaine, wie Fettsäureamid-N-propyl-betaine,  
15 Phosphorsäureester von aliphatischen und aromatischen Alkoholen, Fettalkoholen oder Fettalkoholpolyglykoethern, Fettsäureamidethoxylate, Fettalkoholalkylenoxid-Addukte und Alkylphenolpolyglykoether in Betracht.

Die Dispergiermittel werden entweder bereits bei der Herstellung von Pigmenten,  
20 oft aber auch bei der Einarbeitung der Pigmente in die zu färbenden Anwendungsmedien, beispielsweise bei der Herstellung von Lacken oder Druckfarben durch Dispergierung der Pigmente in den entsprechenden Bindemitteln, zugegeben. Es können polymere Substanzen sein, beispielsweise Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, Polyimine, Polyacrylate,  
25 Polyisocyanate, Blockcopolymere daraus, Copolymere aus den entsprechenden Monomeren oder Polymere einer Klasse, die mit wenigen Monomeren einer anderen Klasse modifiziert sind. Diese polymeren Substanzen tragen polare Ankergruppen wie beispielsweise Hydroxy-, Amino-, Imino- und Ammoniumgruppen, Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, Sulfonsäure- und  
30 Sulfonatgruppen oder Phosphonsäure- und Phosphonatgruppen, und können auch mit aromatischen Substanzen modifiziert sein. Dispergiermittel können des weiteren auch chemisch mit funktionellen Gruppen modifizierte aromatische Substanzen sein. Derartige Dispergiermittel sind dem Fachmann bekannt und



zum Teil im Handel erhältlich (z.B. Solsperse<sup>®</sup>, Avecia; Disperbyk<sup>®</sup>, Byk-Chemie, Efka<sup>®</sup>, Efka). Es sollen im Folgenden stellvertretend einige Typen genannt werden, zum Einsatz können jedoch prinzipiell beliebige andere, beschriebene Substanzen kommen, beispielsweise Kondensationsprodukte aus Isocyanaten und Alkoholen, Di- oder Polyolen, Aminoalkoholen oder Di- oder Polyaminen, Polymere aus Hydroxycarbonsäuren, Copolymere aus Olefinmonomeren oder Vinylmonomeren und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und -estern, urethanhaltige Polymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren, urethanmodifizierte Polyester, Kondensationsprodukte auf Basis von Cyanurhalogeniden, Nitroxylverbindungen enthaltende Polymere, Polyesteramide, modifizierte Polyamide, modifizierte Acrylpolymere, Dispergiermittel mit kammartiger Struktur aus Polyestern und Acrylpolymeren, Phosphorsäureester, von Triazin abgeleitete Polymere, modifizierte Polyether. Dabei werden diese Grundstrukturen vielfach weiter modifiziert, beispielsweise durch chemische Umsetzung mit weiteren, funktionelle Gruppen tragenden Substanzen oder durch Salzbildung.

Anionische Gruppen der als Hilfsmittel eingesetzten Dispergiermittel, Tenside oder Harze können auch verlackt werden, beispielsweise durch Ca-, Mg-, Ba-, Sr-, Mn- oder Al-Ionen oder durch quaternäre Ammoniumionen.

Mit Füllstoffen bzw. Extendern sind eine Vielzahl von Substanzen gemäß DIN 55943 und DIN EN 971-1 gemeint, beispielsweise die verschiedenen Typen von Talk, Kaolin, Glimmer, Dolomit, Kalk, Bariumsulfat oder Titandioxid. Dabei hat sich die Zugabe besonders vor der Pulverisierung der getrockneten Pigmentzubereitung bewährt.

Die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung kann als vorzugsweise wässriger Presskuchen oder Feuchtgranulat zum Einsatz kommen, in der Regel handelt es sich jedoch um feste Systeme von rieselfähiger, pulverförmiger Beschaffenheit oder um Granulate.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen lassen sich zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft einsetzen, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfilter  
5 sowie von Tinten, Druckfarben und Saatgut.

Hochmolekulare organische Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen pigmentiert werden können, sind beispielsweise Celluloseverbindungen, wie beispielsweise Celluloseether und -ester, wie  
10 Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetate oder Cellulosebutyrate, natürliche Bindemittel, wie beispielsweise Fettsäuren, fette Öle, Harze und deren Umwandlungsprodukte, oder Kunstharze, wie Polykondensate, Polyaddukte, Polymerisate und Copolymerisate, wie beispielsweise Aminoplaste, insbesondere Harnstoff- und Melaminformaldehydharze, Alkydharze, Acrylharze, Phenoplaste  
15 und Phenolharze, wie Novolake oder Resole, Harnstoffharze, Polyvinyle, wie Polyvinylalkohole, Polyvinylacetale, Polyvinylacetate oder Polyvinylether, Polycarbonate, Polyolefine, wie Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylen oder Polypropylen, Poly(meth)acrylate und deren Copolymerisate, wie Polyacrylsäureester oder Polyacrylnitril, Polyamide, Polyester, Polyurethane,  
20 Cumaron-Inden- und Kohlenwasserstoffharze, Epoxidharze, ungesättigte Kunstharze (Polyester, Acrylate) mit den unterschiedlichen Härtemechanismen, Wachse, Aldehyd- und Ketonharze, Gummi, Kautschuk und seine Derivate und Latices, Casein, Silikone und Silikonharze; einzeln oder in Mischungen. Dabei spielt es keine Rolle, ob die erwähnten hochmolekularen organischen  
25 Verbindungen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen, Dispersionen, Lacken, Anstrichstoffen oder Druckfarben vorliegen. Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Blend oder in Form von Präparationen oder Dispersionen zu benutzen. Bezogen auf das zu  
30 pigmentierende, hochmolekulare organische Material setzt man die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen in einer Menge von 0,05 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, ein.

Die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie beispielsweise Ein- oder Zweikomponentenpulvertонера (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie

5 Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im  
10 nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Des weiteren sind die erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder  
15 elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen. Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen  
20 mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge,  
25 verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitungen als Farbmittel für Drucktinten, insbesondere für Ink-Jet-  
30 Tinten.

Unter Ink-Jet-Tinten versteht man sowohl Tinten auf wässriger (einschließlich Mikroemulsionstinten) und nicht-wässriger („solvent-based“) Basis, UV-härtbare Tinten sowie solche Tinten, die nach dem Hot-Melt-Verfahren arbeiten.

- Ink-Jet-Tinten auf Lösungsmittelbasis enthalten im wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, 70 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches und/oder einer hydrotropen Verbindung. Gegebenenfalls
- 5 können die lösemittelbasierenden Ink-Jet-Tinten Trägermaterialien und Bindemittel enthalten, die im „Solvens“ löslich sind, wie z.B. Polyolefine, Natur- und Synthesekautschuk, Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymerisate, Polyvinylbutyrale, Wachs/Latex-Systeme oder Kombinationen dieser Verbindungen.
- 10 Gegebenenfalls können die lösungsmittelbasierenden Ink-Jet-Tinten noch Bindemittel und weitere Zusatzstoffe enthalten, wie z.B. Netzmittel, Entgaser/Entschäumer, Konservierungsmittel und Antioxidantien.

- Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und
- 15 gegebenenfalls einer zusätzlichen Substanz, die als Grenzflächenvermittler wirkt (Tensid). Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 95 Gew.-% organische Lösungsmittel und/oder Grenzflächenvermittler.

- 20 UV-härtbare Tinten enthalten im wesentlichen 0,5 bis 30 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung, 0,5 bis 95 Gew.-% Wasser, 0,5 bis 95 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, 0,5 bis 50 Gew.-% eines strahlungshärtbaren Bindemittels und gegebenenfalls 0 bis
- 25 10 Gew.-% eines Photoinitiators.

- Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60 und ca. 140°C liegt.

- 30 Hot-Melt-Ink-Jet-Tinten bestehen im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer erfindungsgemäßen Pigmentzubereitung. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als „Farbstofflöser“), 0 bis 5

Gew.-% Dispergiermittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. die Kristallisation des Wachses) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

5

Die erfindungsgemäßen Drucktinten, insbesondere Ink-Jet-Tinten, können hergestellt werden, indem die Farbmittelpräparationen in das Mikroemulsionsmedium in das nicht-wässrige Medium oder in das Medium zur Herstellung der UV-härtbaren Tinte oder in das Wachs zur Herstellung einer Hot-Melt-Ink-Jet-Tinte eindispersiert wird.

10

Zweckmäßigerweise werden die dabei erhaltenen Drucktinten für Ink-Jet-Anwendungen anschließend filtriert (z.B. über einen 1 µm Filter).

Weiterhin ist die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung auch als Farbmittel für Farbfiler, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für elektronische Tinten („electronic inks“ bzw „e-inks“) oder „electronic paper “ („e-paper“) geeignet.

15

Bei der Herstellung sogenannter Farbfiler, sowohl reflektierender wie durchsichtiger Farbfiler, werden Pigmente in Form einer Paste oder als pigmentierte Photoresists in geeigneten Bindemitteln (Acrylate, Acrylester, Polyimide, Polyvinylalkohole, Epoxide, Polyester, Melamine, Gelantine, Caseine) auf die jeweiligen LCD-Bauteilen (z.B. TFT-LCD= Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays oder z.B. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD) aufgebracht. Neben einer hohen Thermostabilität ist für eine stabile Paste bzw. einem pigmentierten Photoresist auch eine hohe Pigmentreinheit Voraussetzung. Darüberhinaus können die pigmentierten Color Filter auch durch Ink Jet-Druckverfahren oder andere geeignete Druckverfahren aufgebracht werden.

20

25

Es war überraschend, dass die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung aus P.Y. 74 und P.Y. 62 gegenüber der in der US-3 759 733, Beispiel 14 offenbarten Zubereitung aus P.Y. 74 und P.Y. 168, sowohl beim Einsatz in lösemittelhaltigen Druckfarbensystemen als auch in wässrigen Druckfarbensystemen Vorteile zeigt. Weiterhin war es überraschend, dass die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung

30

auch in von Druckfarbensystemen völlig verschiedenen Systemen, wie sie Kunststoffsysteme und Lacksysteme darstellen, Vorteile zeigt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften auf dem Kunststoffsektor wurde aus der  
5 Vielzahl der bekannten Kunststoffe ein high density Polyethylen (HDPE) ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Drucksektor wurde aus der Vielzahl der bekannten Drucksysteme ein Alkohol-Ester-Tiefdrucksystem auf Nitrocellulosebasis (NC) und ein wässriges Flexodrucksystem auf Acrylharzbasis  
10 (FD) ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Lacksektor in wasserfreien, lösemittelbasierenden Lacksystemen wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein Polyesterlack (PE) auf Basis von Celluloseacetobutyrat und eines Melaminharzes sowie ein lufttrocknender Lack (LA) auf Basis eines  
15 langöiligen Alkydharzes ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eigenschaften der Pigmente auf dem Lacksektor in wässrigen Lacksystemen wurde aus der Vielzahl der bekannten Lacksysteme ein wässriger Lack auf Polyurethanbasis (PUR) ausgewählt.

Zur Beurteilung der Eignung der Pigmentzubereitungen zur Verwendung bei der  
20 Herstellung von elektrophotographischen Tonern wurde ihre Dispergierbarkeit in wässrigen Systemen geprüft. Dazu wurde eine wässrige Weißdispersionsfarbe auf Polyvinylacetatbasis (PVA) gewählt. Die Pigmentzubereitung wird in Form einer wässrigen Dispersion in dieses PVA-System eingerührt. Die wässrige Dispersion besteht aus 17 Gew.-% Pigmentzubereitung, 1,5 Gew.-% anionischem  
25 Dispergiermittel (z.B. Sulfat oder Sulfonat) und 81,5 Gew.-% Wasser, hergestellt durch Perlmahlung mit keramischen Perlen mit 0,4 bis 0,6 mm Durchmesser.

Die Bestimmung der Farbstärke und des Chroma erfolgte nach DIN 5033, DIN 55986 und DIN 53235.

30 Die Rheologie des Mahlguts nach der Dispergierung (millbase-Rheologie) wurde visuell anhand der folgenden fünfstufigen Skala bewertet.

5 dünnflüssig

4 flüssig

- 3 dickflüssig
- 2 leicht gestockt
- 1 gestockt

5 Die Bestimmung der Viskosität erfolgte nach dem Verdünnen des Mahlguts auf die Pigmentendkonzentration mit dem Viskospatel nach Rossmann, Typ 301 der Firma Erichsen.

Die Viskosität der Druckfarben wurde mittels eines Rotationsviskosimeters gemessen.

10 Glanzmessungen erfolgten an Folienaufgüssen unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530 (ASTMD 523) mit dem "multigloss"-Glanzmeßgerät der Firma Byk-Mallinckrodt.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten Teile jeweils Gewichtsteile und

15 Prozente jeweils Gewichtsprozente.

#### Beispiel 1

##### a) Diazokomponente

20 84 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 210 Teilen Wasser und 132,2 Teilen Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit 420 Teilen Eis-Wasser-Gemisch wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 85,2 Teilen Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert.

##### 25 b) Kuppler

In 1345 Teilen Wasser und 104 Teilen Natronlauge 25%ig werden 103,5 Teile Acetessig-o-anisidid gelöst. Nach Zugabe von 3,5 Teilen einer 20 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C abgekühlt. Durch Zugabe von 48,1 Teilen Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler  
30 gefällt. Dann werden eine Lösung von 20 Teilen eines maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharzester in 168 Teilen Wasser und 27,3 Teilen Natronlauge 25 %ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig auf pH 9,8 gestellt.

## c) Kupplung

Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.

## d) Zugabe des Pigmentdispergators und eines Hilfsmittels

- 5 Es werden 3,9 Teile C.I. Pigment Yellow 62 und 3,9 Teile hydriertes Talgfettamin, gelöst in 50 Teilen Wasser mit 6,4 Teilen Essigsäure 80 %ig zugegeben. Dann wird 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der Presskuchen wird bei 130°C getrocknet.

- 10 In den PE-, LA- und PUR Systemen werden farbstarke, transparente Lackierungen mit reinem Farbton erhalten.

Im HDPE-System werden farbstarke Färbungen mit hoher Buntheit (Chroma) erhalten.

In den NC- und FD-Systemen werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem

- 15 Farbton, hohem Glanz und hoher Transparenz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.

Im PVA-System werden farbstarke und transparente Färbungen von reinem Farbton erhalten. Dies zeigt die gute Dispergierbarkeit.

- 20 Vergleichsbeispiel 1

Das Beispiel 1 wird durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, dass 3,9 Teile C.I. Pigment Yellow 168 an Stelle der 3,9 Teile C.I. Pigment Yellow 62 eingesetzt werden.

- 25 Vorteile von Beispiel 1 gegen Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wird gegen das Vergleichsbeispiel 1 in verschiedenen Systemen geprüft.



Prüfsystem	Beispiel 1	Vergleichsbeispiel 1
HDPE	Farbstärke: 1154 mg/kg für 1/3 Standardfarbtiefe Buntheit: 99,7	Farbstärke: 1686 mg/kg für 1/3 Standardfarbtiefe Buntheit: 93,7
PE	merklich höhere Farbstärke als Vergleichsbeispiel 1	merklich niedrigere Farbstärke als Beispiel 1
NC	Viskosität: 79 mPas	Viskosität: 98 mPas
FD	Viskosität: 106 mPas	Viskosität: 113,5 mPas

- Im HDPE-System zeigt Beispiel 1 erhöhte Farbstärke und Chroma, in den  
5 Drucksystemen erniedrigte Rheologie, im PE-System erhöhte Farbstärke.

#### Beispiel 2

380 g eines handelsüblichen Pigments P.Y. 74 werden mit 20 g  
Pigmentdispergator P.Y. 62 mechanisch gemischt.

- 10 In den FD- und NC-Systemen werden farbstarke Drucke von hoher Reinheit  
erhalten, die Viskosität der Druckfarben ist niedrig.

#### Beispiel 3

380 g eines handelsüblichen Pigments P.Y. 74 werden mit 40 g  
15 Pigmentdispergator P.Y. 62 mechanisch gemischt.

In den FD- und NC-Systemen werden farbstarke Drucke von hoher Reinheit  
erhalten, die Viskosität der Druckfarben ist niedrig.

#### Beispiel 4: Synthese P.Y. 62 unverlackt

20

##### a) Diazokomponente

109 Teile o-Nitroanilin-p-sulfonsäure werden in 210 ml Wasser und 118 ml  
Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 4°C abgekühlt und mit 65 ml  
Natriumnitritlösung 40 %ig diazotiert.

25

## b) Kuppler

1345 ml Wasser, 80 ml Natronlauge 25 %ig und 95,5 g Acetessig-o-toluidid werden 1 h gerührt, mit Eis wird auf 10°C abgekühlt, dann wird der Kuppler mit 45 ml Essigsäure 80 %ig gefällt. Mit Essigsäure wird pH 6,0 gestellt.

5

## c) Kupplung

Die Diazosuspension wird unter die Oberfläche der Kuppelgutsuspension zugegeben. Die Kuppelsuspension wird filtriert, der Presskuchen mit Wasser gewaschen. Es wird 30 %iger wässrig-feuchter Presskuchen der unverlackten P.Y. 62 erhalten.

10

## Beispiel 5

## a) Diazokomponente

15 42 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol werden in 105 Teilen Wasser und 59 ml Salzsäure 31 %ig angeschlämmt. Mit Eis wird auf 0°C abgekühlt, durch Zugabe von 33 ml Natriumnitrit-Lösung 40 %ig diazotiert.

## b) Kuppler und Pigmentdispergator

20 In 672 ml Wasser und 40 ml Natronlauge 25 %ig werden 51,7 Teile Acetessig-o-anisidid gelöst. Nach Zugabe von 1,8 Teilen einer 30 %igen wässrigen Lösung von Natriumlaurylsulfat wird durch Zugabe von Eis auf 10°C abgekühlt. Durch Zugabe von 22 ml Essigsäure 80 %ig wird der Kuppler gefällt. Mit Essigsäure wird pH 6 bis 7 eingestellt. Dann wird eine Lösung von 10 Teilen eines

25 maleinsäuremodifizierten Kolophoniumharzester in 84 ml Wasser und 10,5 ml Natronlauge 25%ig zugegeben und mit Essigsäure 80 %ig auf pH 9,8 gestellt. Es werden 3,2 Teile eines 30 %igen, wässrig-feuchten Presskuchens von unverlacktem P.Y. 62, hergestellt gemäß Beispiel 4, zugegeben.

## 30 c) Kupplung

Die Diazokomponente wird in einer Stunde zum Kuppler zugegeben.

d) Zugabe eines Hilfsmittels und Verlackung des Pigmentdispergators

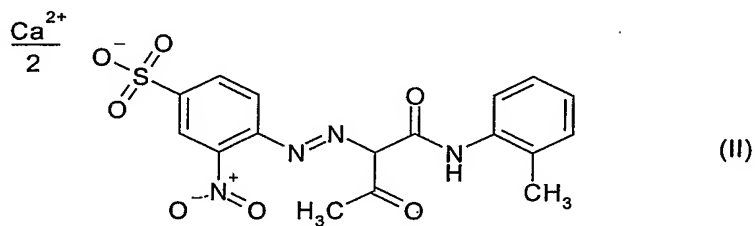
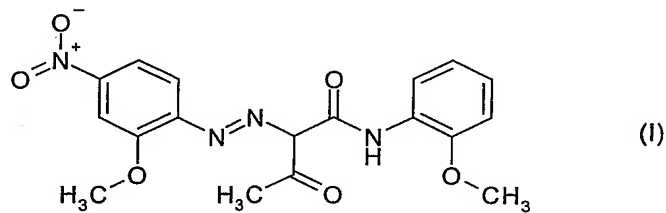
Es werden 4,8 Teile Cocosfettamin zugegeben. Dann werden 0,3 Teile Calciumchlorid, gelöst in 30 Teilen Wasser, zugegeben. Es wird mit Dampf auf 80°C erwärmt und 17 Stunden bei 80°C gerührt. Die Suspension wird filtriert, der

5 Presskuchen wird bei 130°C getrocknet.

Im NC-System werden farbstarke Drucke erhalten mit reinem Farbton und hohem Glanz und Transparenz, die Viskosität der Druckfarbe ist niedrig.

## Patentansprüche:

- 1) Pigmentzubereitung, enthaltend C.I. Pigment Yellow 74 gemäß Formel (I) als Basispigment und C.I. Pigment Yellow 62 gemäß Formel (II) als
- 5 Pigmentdispersator.



10

- 2) Pigmentzubereitung nach Anspruch 1, enthaltend
- a) 50 bis 99,9 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 74,
- 15 b) 0,1 bis 25 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 62,
- c) 0 bis 25 Gew.-% an Hilfsmitteln,
- wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.
- 20 3) Pigmentzubereitung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend
- a) 60 bis 99,5 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 74,
- b) 0,5 bis 15 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 62,
- c) 0,1 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln,
- wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der
- 25 Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.

- 4) Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend
- a) 65 bis 99 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 74,  
b) 1 bis 10 Gew.-% C.I. Pigment Yellow 62,
- 5 c) 0,1 bis 15 Gew.-% an Hilfsmitteln,  
wobei die Anteile der jeweiligen Komponenten auf das Gesamtgewicht der Zubereitung (100 Gew.-%) bezogen sind.
- 10 5) Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Basispigment und den Pigmentdispergator, und gegebenenfalls das oder die Hilfsmittel miteinander mischt.
- 15 6) Verfahren zur Herstellung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man den Pigmentdispergator und das Basispigment gemeinsam synthetisiert.
- 20 7) Verwendung einer Pigmentzubereitung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zum Pigmentieren von hochmolekularen organischen Materialien natürlicher oder synthetischer Herkunft, beispielsweise von Kunststoffen, Harzen, Lacken, Anstrichfarben, elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, Elektretmaterialien, Farbfiltern sowie von Tinten, Ink-Jet-Tinten, Druckfarben und Saatgut.
- 25 8) Verwendung nach Anspruch 7 zum Pigmentieren von lösemittelhaltigen und wässrigen Druckfarbensystemen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C09B67/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 759 733 A (BRANDLEY G, GB ET AL) 18 September 1973 (1973-09-18) cited in the application column 1, line 55 - line 68 column 2, line 1 - line 9 column 3, line 10 - line 26 -----	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199834 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1998-393679 XP002317840 -& JP 10 158555 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG) 16 June 1998 (1998-06-16) abstract ----- -/--	1-8



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2005

Date of mailing of the international search report

08/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ketterer, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/013946

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2 364 322 A (* ILFORD IMAGING UK LIMITED) 23 January 2002 (2002-01-23) page 4, line 6 -----	1-8
A	US 5 024 698 A (SCHWARTZ ET AL) 18 June 1991 (1991-06-18) claims 1,7,11,14,16; examples 3,4 -----	1-8
A	US 4 457 783 A (HAMILTON ET AL) 3 July 1984 (1984-07-03) column 2, line 62 - column 3, line 6 -----	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200060 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2000-622043 XP002317841 & JP 2000 239594 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 5 September 2000 (2000-09-05) abstract -----	1-8
A	EP 1 316 588 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 4 June 2003 (2003-06-04) cited in the application the whole document -----	1-8
A	JP 45 011026 B (TOYO INK MFG CO) 21 April 1970 (1970-04-21) cited in the application the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013946

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3759733	A	18-09-1973	GB 1356254 A BE 770037 A1 CA 962006 A1 CH 564067 A5 DE 2135468 A1 FR 2101733 A5 NL 7109790 A	12-06-1974 17-01-1972 04-02-1975 15-07-1975 24-02-1972 31-03-1972 18-01-1972
JP 10158555	A	16-06-1998	JP 3055673 B2	26-06-2000
GB 2364322	A	23-01-2002	NONE	
US 5024698	A	18-06-1991	AT 157690 T CA 2078862 A1 DE 69127540 D1 DE 69127540 T2 DK 524941 T3 EP 0524941 A1 ES 2107455 T3 FI 923865 A JP 5505412 T WO 9114744 A1	15-09-1997 23-09-1991 09-10-1997 22-01-1998 14-04-1998 03-02-1993 01-12-1997 28-08-1992 12-08-1993 03-10-1991
US 4457783	A	03-07-1984	CA 1184704 A1 DE 3269679 D1 DK 481382 A ,B, EP 0079303 A2 JP 1728500 C JP 4012306 B JP 58084873 A	02-04-1985 10-04-1986 01-05-1983 18-05-1983 19-01-1993 04-03-1992 21-05-1983
JP 2000239594	A	05-09-2000	NONE	
EP 1316588	A	04-06-2003	JP 2003165920 A JP 2003165919 A CA 2413341 A1 CN 1429864 A EP 1316588 A2 US 2003140819 A1	10-06-2003 10-06-2003 03-06-2003 16-07-2003 04-06-2003 31-07-2003
JP 45011026	B		NONE	



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013946

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09B67/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 759 733 A (BRANDLEY G, GB ET AL) 18. September 1973 (1973-09-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 55 - Zeile 68 Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 9 Spalte 3, Zeile 10 - Zeile 26 -----	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199834 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E21, AN 1998-393679 XP002317840 -& JP 10 158555 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG) 16. Juni 1998 (1998-06-16) Zusammenfassung ----- -/-	1-8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Ketterer, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013946

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 2 364 322 A (* ILFORD IMAGING UK LIMITED) 23. Januar 2002 (2002-01-23) Seite 4, Zeile 6 -----	1-8
A	US 5 024 698 A (SCHWARTZ ET AL) 18. Juni 1991 (1991-06-18) Ansprüche 1,7,11,14,16; Beispiele 3,4 -----	1-8
A	US 4 457 783 A (HAMILTON ET AL) 3. Juli 1984 (1984-07-03) Spalte 2, Zeile 62 - Spalte 3, Zeile 6 -----	1-8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200060 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 2000-622043 XP002317841 & JP 2000 239594 A (DAINIPPON INK & CHEM INC) 5. September 2000 (2000-09-05) Zusammenfassung -----	1-8
A	EP 1 316 588 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD) 4. Juni 2003 (2003-06-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-8
A	JP 45 011026 B (TOYO INK MFG CO) 21. April 1970 (1970-04-21) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013946

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3759733 A	18-09-1973	GB 1356254 A BE 770037 A1 CA 962006 A1 CH 564067 A5 DE 2135468 A1 FR 2101733 A5 NL 7109790 A	12-06-1974 17-01-1972 04-02-1975 15-07-1975 24-02-1972 31-03-1972 18-01-1972
JP 10158555 A	16-06-1998	JP 3055673 B2	26-06-2000
GB 2364322 A	23-01-2002	KEINE	
US 5024698 A	18-06-1991	AT 157690 T CA 2078862 A1 DE 69127540 D1 DE 69127540 T2 DK 524941 T3 EP 0524941 A1 ES 2107455 T3 FI 923865 A JP 5505412 T WO 9114744 A1	15-09-1997 23-09-1991 09-10-1997 22-01-1998 14-04-1998 03-02-1993 01-12-1997 28-08-1992 12-08-1993 03-10-1991
US 4457783 A	03-07-1984	CA 1184704 A1 DE 3269679 D1 DK 481382 A , B, EP 0079303 A2 JP 1728500 C JP 4012306 B JP 58084873 A	02-04-1985 10-04-1986 01-05-1983 18-05-1983 19-01-1993 04-03-1992 21-05-1983
JP 2000239594 A	05-09-2000	KEINE	
EP 1316588 A	04-06-2003	JP 2003165920 A JP 2003165919 A CA 2413341 A1 CN 1429864 A EP 1316588 A2 US 2003140819 A1	10-06-2003 10-06-2003 03-06-2003 16-07-2003 04-06-2003 31-07-2003
JP 45011026 B		KEINE	